

L# ANSWER 74 OF 90 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS

AN 1973:98459 CAPLUS

DN 78:98459

TI Polyester polycondensation catalysts containing germanium compounds

IN Tsunawaki, Kiyokazu; Nawata, Kiyoshi; Watanabe, Katsuhisa

PA Teijin Ltd.

SO Jpn. Tokkyo Koho, 3 pp.

CODEN: JAXXAD

PATENT NO.      KIND DATE      APPLICATION NO. DATE

PI JP47035794 B4 19720908 JP 1968-59430 19680820

AB Germanium dioxide [1310-53-8] was treated in water and(or) an alc. with a Na, K, Li, or NH<sub>4</sub> salt of phosphoric acid to give a polyester polycondensation catalyst which was used to prep. colorless, transparent polyester. Thus, 1 part GeO<sub>2</sub> was dispersed in 50 parts 10% aq. tri-Na phosphate(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O) [10101-89-0] and heated 30 min at 70.deg., cooled, mixed with 150 parts iso-PrOH, filtered, and dried. The product (0.013 part) and 0.028 part (MeO)<sub>3</sub>PO were added to a polycondensation mixt. derived from di-Me terephthalate 38, ethylene glycol 27, Ca(OAc)<sub>2</sub> 0.035, Co(OAc)<sub>2</sub> 0.003, and the mixt. was polycondensed 150 min at 285.deg./0.3 mm to give polyester with intrinsic viscosity (25.deg., o-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH) 0.62.

IC C08G; B01J

DT Patent

LA Japanese

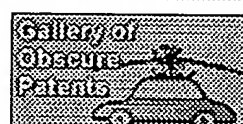
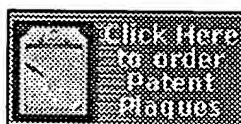


## The Delphion Integrated View

Buy Now: [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Wo](#)View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)[Email](#)**Title: JP2001019753A2: PRODUCTION OF POLYESTER****Country: JP Japan****Kind: A2 Document Laid open to Public inspection i****Inventor: JOHN ROBERT MIDDLEMAS;  
ITO TADAO;****Assignee: MELDFORM METALS LTD**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)**Published / Filed: Jan. 23, 2001 / July 2, 1999****Application Number: JP1999000189050****IPC Code: C08G 63/86;****Priority Number: July 2, 1999 JP1999000189050****Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for simply and profitably producing a polyester by using a simply prepared germanium dioxide catalyst solution.

**SOLUTION:** This method for producing a polyester comprises using a germanium dioxide as a polycondensation catalyst. Therein, an aqueous solution comprising the germanium dioxide, a carboxylic acid or carboxylic acid salt capable of forming a complex with the germanium dioxide, and water, and does substantially contain an organic solvent is added to the system for synthesizing the polyester so as not to cause a bumping. The aqueous material contains the germanium dioxide in a concentration of 10 to 20 wt.%.

**COPYRIGHT: (C)2001,JPO****Family: [Show 2 known family members](#)****Other Abstract Info: CHEMABS 134(09)116358N CHEMABS 134(09)116358N DERABS C2001-221005 DEF 221005**[Nominate this for](#)



(19)

(11) Publication number: **2001**

Generated Document

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(21) Application number: **11189050**(51) Intl. Cl.: **C08G 63/86**(22) Application date: **02.07.99**

(30) Priority:	(71) Applicant: <b>MELDFORM METALS</b>
(43) Date of application publication: <b>23.01.01</b>	(72) Inventor: <b>JOHN ROBERT MIDDLE ITO TADAO</b>
(84) Designated contracting states:	(74) Representative:

**(54) PRODUCTION OF  
POLYESTER**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for simply and profitably producing a polyester by using a simply prepared germanium dioxide catalyst solution.

**SOLUTION:** This method for producing a polyester comprises using a germanium dioxide as a polycondensation catalyst. Therein, an aqueous solution comprising the germanium dioxide, a carboxylic acid or carboxylic acid salt capable of forming a complex with the germanium dioxide, and water, and does substantially contain an organic solvent is added to the system for synthesizing the polyester so as not to cause a bumping. The aqueous material contains the germanium dioxide in a concentration of 10 to 20 wt.%.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-19753

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月23日

H 01 L 23/12

F-7738-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 半導体素子搭載用プリント配線板

⑯ 特 願 昭62-176814

⑰ 出 願 昭62(1987)7月14日

⑱ 発 明 者 山 元 正 彦 岐阜県養老郡上石津町大字一之瀬552番地

⑲ 発 明 者 中 川 吉 明 岐阜県大垣市島町208の1

⑳ 出 願 人 イビデン電子工業株式 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地  
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 広江 武典

明 細 書

1. 発明の名称

半導体素子搭載用プリント配線板

2. 特許請求の範囲

半導体素子を搭載するためのキャビティを有する半導体素子搭載用プリント配線板であって、

前記キャビティの側部を傾斜面とし、このキャビティの底部及び側部に部分的に導体を形成したことを特徴とする半導体素子搭載用プリント配線板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体素子を搭載するためのキャビティを有する半導体素子搭載用プリント配線板に関する。

(従来の技術)

従来、半導体素子搭載用プリント配線板においては、半導体素子を搭載するためのキャビティ

は、第3図に示すように、その側部(212)が基板(220)の表面に対して直角となるよう設けられている。

このようなキャビティ(210)が設けられた半導体素子搭載用プリント配線板(200)は、そのキャビティ(210)を含む表面の全面に銅メッキが施された後、パターン形成がなされる。この時、キャビティ(210)の底部(211)には、搭載する半導体素子を導通させるための導体(213)が形成され、またキャビティ(210)の側部(212)には、キャビティ(210)近傍の基板(220)表面に設けられたボンディングパッド(230)とキャビティ(210)の底部(211)の導体(213)とを導通させるための導体(213)が形成される。キャビティ(210)近傍の基板(220)の表面に設けられたボンディングパッド(230)と、キャビティ(210)の底部(211)の導体(213)とを導通させるための導体(213)は、キャビティ(210)の側部(212)の全面には必要とさ

れない場合がほとんどであり、またキャビティ(210)の底部(211)にあっても、その全面に導体(213)が必要とされる場合は少ない。しかしながら、従来の半導体素子搭載用プリント配線板(200)にあっては、前述したようにキャビティ(210)の側部(212)が基板(220)の表面に対して直角に設けられているために、メッキのためのレジスト材料を側部(212)に追従させることが困難であり、キャビティ(210)において部分的に導体(213)を形成するのが不可能であるため、キャビティ(210)の底部(211)はもとより、キャビティ(210)の側部(212)にあっても全面に導体(213)が形成されている。

ところで一般に、半導体素子搭載用プリント配線板にあっては、半導体素子を搭載する際に熱工程が必要とされ、この加熱時に基板に含まれる水分等がガス化される。

ところが、従来の半導体素子搭載用プリント配

線板(200)のキャビティ(210)にあっては、その全面が前述のように導体(213)によって覆われているためガスの逃げろちがなく、半導体搭載時にキャビティ(210)の底部(211)及び側部(212)に形成されている導体(213)にガスの逃げによるフクレが生じ、信頼性が低下するという問題点があった。

本発明者は、半導体素子搭載用プリント配線板の信頼性を向上すべく鋭意研究した結果、キャビティ形成時において、その側部に傾斜を付加し、キャビティの側部を傾斜面とすることにより、エッチング或いはメッキ用のレジスト材料の追従性を向上させ、キャビティにおいても導体の部分的な形成が可能となるというよい結果を新規に知見し、本発明を完成したのである。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は以上のような経緯に基づいてなされたもので、その解決しようとする問題点は、この種

3

半導体素子搭載用プリント配線板の半導体素子搭載時に生ずる、キャビティの底部及び側部での導体のフクレによる信頼性の低下である。

そして、本発明の目的とするところは、キャビティの底部及び側部に部分的に導体が形成された半導体素子搭載用プリント配線板を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

以上のような問題点を解決するために本発明が採った手段は、実施例に対応する第1図及び第2図を参照して説明すると、

『半導体素子を搭載するためのキャビティ(10)を有する半導体素子搭載用プリント配線板であって、

キャビティ(10)の側部(12)を傾斜面とし、このキャビティ(10)の底部(11)及び側部(12)傾斜面に部分的に導体(13)を形成することを特徴とする半導体素子搭載用プリント配線板(100)』

4

である。

すなわち、本発明の半導体素子搭載用プリント配線板(100)は、半導体素子搭載時の熱工程の影響によるキャビティ(10)の底部(11)及び側部(12)に形成された導体(13)のフクレを防止するために、キャビティ(10)の底部(11)及び側部(12)に部分的に導体(13)を形成することに特徴があり、そのためにキャビティ(10)の側部(12)を傾斜面にしたものである。換言すれば、本発明の半導体素子搭載用プリント配線板(100)は、レジスト用材料が追従可能となるようキャビティ(10)の側部(12)を傾斜面とし、キャビティ(10)の底部(11)及び側部(12)に部分的に導体(13)を形成したものである。

(発明の作用)

本発明が以上のような手段を採ることにより以下のような作用がある。

半導体素子を搭載するためのキャビティ(10)を

有する半導体素子搭載用プリント配線板(100)であって、キャビティ(10)の側部(12)を傾斜面とすることにより、レジスト材料を上方から付加する場合の追従性を充分可能なものとする。そして、このキャビティ(10)の底部(11)及び側部(12)に部分的に導体(13)を形成することにより、半導体素子を搭載する際に基板(20)に含まれる水分等がガス化されても、このガスがキャビティ(10)の導体(13)が形成されていない部分より外部に放出され、ガスによる導体(13)のフクレが防止される。

#### (実施例)

次に、本発明の構成を図面に示した実施例に基づいて詳細に説明する。

第1図には本発明に係る半導体素子搭載用プリント配線板(100)の縦断面図が示してあり、この半導体素子搭載用プリント配線板(100)にあっては、半導体素子を搭載するためのキャビティ(10)が、その側部(12)が基板(20)の表面に対して傾斜

した状態になるよう設けられている。このキャビティ(10)の側部(12)の傾斜は、レジスト用材料の追従が可能となり、部分的な導体(13)の形成が可能となれば、傾斜角度等は特に限定されない。

このキャビティ(10)の底部(11)には、搭載する半導体素子に導通するための導体(13)が部分的に形成されており、また側部(12)、すなわち傾斜面には、キャビティ(10)近傍の基板(20)表面に設けられているボンディングパッド(30)とキャビティ(10)の底部(11)とを導通させる導体(13)が部分的に形成されている。これらの導体(13)の表面には、例えばニッケルメッキ下地の金メッキが施されている。

このような半導体搭載用プリント配線板(100)のキャビティ(10)には、ICチップ等の半導体素子が搭載され、この半導体素子はボンディングパッド(30)にワイヤーボンディング等により接続される。半導体搭載時の熱工程により、基板(20)

7

に含まれている水分等がガス化するが、従来キャビティ(210)の底部(211)にフクレを生じさせていたガスは、キャビティ(10)の底部(11)及び側部(12)の導体(13)が形成されていない部分より外部へ放出され、半導体搭載用プリント配線板(100)の信頼性を低下させるようなフクレが生じることがない。

#### (発明の効果)

以上のように本発明に係る半導体搭載用プリント配線板によれば、半導体素子を搭載するためのキャビティを有する半導体素子搭載用プリント配線板であって、キャビティの側部を傾斜面とし、このキャビティの底部及び側部に部分的に導体を形成することにより、半導体素子搭載時の熱工程におけるキャビティに形成されている導体のフクレを防止することができ、信頼性の高い半導体素子搭載用プリント配線板を提供することができる。

8

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る半導体素子搭載用プリント配線板を示す部分平面図、第2図は第1図のII-II線に沿ってみた部分断面図、第3図は従来の半導体素子搭載用プリント配線板を示す部分断面図である。

#### 符号の説明

100…半導体搭載用プリント配線板	
10…キャビティ	11…底部
12…側部	13…導体
20…基板	30…ボンディングパッド

特許出願人

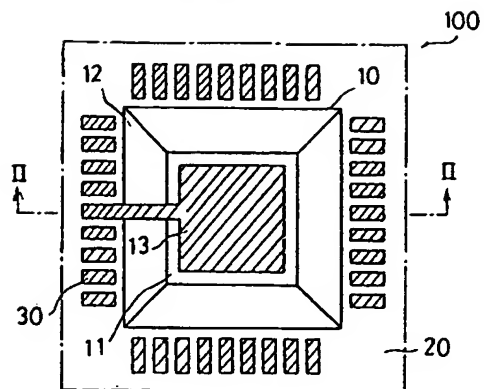
イビデン電子工業株式会社

代理人

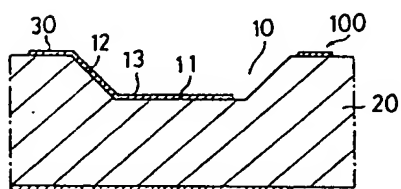
弁理士 廣 江 武 典



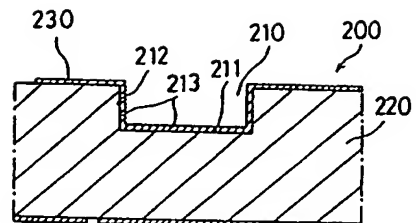
第 1 図



第 2 図



第 3 図



L# ANSWER 32 OF 90 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS

AN 2000:356239 CAPLUS

DN 132:348137

TI Manufacture of polyesters by using germanium catalysts

IN Hori, Hidefumi; Fukutani, Kensaburo; Imuta, Junichi

PA Mitsui Chemicals Inc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.

CODEN: JKXXAF

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
------------	------	------	-----------------	------

PI JP2000143790	A2	20000526	JP 1998-319484	19981110
-----------------	----	----------	----------------	----------

AB The polyesters are manufd. by polymn. of arom. dicarboxylic acids or their derivs. and aliph. diols or their derivs. in the presence of polycondensation catalysts contg. Ge compds. and alkali metal compds. Thus, a PET oligomer was treated with GeO<sub>2</sub> and Na acetate at 285.degree. for 76 min to give a polymer with intrinsic viscosity 0.56 dL/g (o-chlorophenol, 25.degree.).

IC ICM C08G063-86

ICS C08G063-83

DT Patent

LA Japanese

**THOMSON**  
DELPHION

RESEARCH PRODUCTS INSIDE DELPHION

Log Out Work Files Saved Searches My Account | Products Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

## The Delphion Integrated View

Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)

Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)

View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)

[Email](#)

**Title:** JP2000143790A2: PRODUCTION OF POLYESTER

**Country:** JP Japan

**Kind:** A2 Document Laid open to Public inspection

**Inventor:** HORI HIDESHI;  
FUKUTANI KENZABURO;  
IMUDA JUNICHI;

**Assignee:** MITSUI CHEMICALS INC  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

**Published / Filed:** 2000-05-26 / 1998-11-10

**Application Number:** JP1998000319484

**IPC Code:** [C08G 63/86](#); [C08G 63/83](#);

**Priority Number:** 1998-11-10 JP1998000319484

**Abstract:** PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the cost and produce a polyester because a polycondensation reaction can be completed in a shorter time than that when using a germanium compound catalyst alone and the amount of the catalyst can be reduced.

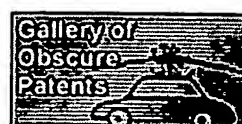
SOLUTION: When an aromatic dicarboxylic acid or its ester-forming derivative is polycondensed with an aliphatic diol or its ester-forming derivative in the presence of a polycondensation catalyst to produce a polyester, a catalyst comprising (i) a germanium compound and (ii) an alkali metal compound is used as the polycondensation catalyst.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

**INPADOC Legal Status:** None [Get Now: Family Legal Status Report](#)

**Family:** [Show 2 known family members](#)

**Other Abstract Info:** CHEMABS 132(26)348137B CHEMABS 132(26)348137B DERABS C2000-415810 DERABS C2000-415810



[Nominate](#)



[this for the Gallery...](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143790

(P2000-143790A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 0 8 G 63/86

C 0 8 G 63/86

4 J 0 2 9

63/83

63/83

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-319484

(22) 出願日 平成10年11月10日 (1998. 11. 10)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 堀 秀史

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式 会社内

(72) 発明者 福谷 健三郎

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式 会社内

(72) 発明者 伊牟田 淳一

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式 会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

【構成】芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを、重縮合触媒の存在下に重縮合させてポリエステルを製造するに際して、重縮合触媒として(I) ゲルマニウム化合物と、(II) アルカリ金属化合物とからなる触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【効果】ゲルマニウム化合物触媒を単独で使用する場合に比べて、短時間で重縮合反応を完了することができる。また、触媒として使用するゲルマニウム化合物の量を少なくすることができるので、ポリエステルの製造コストを下げることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを、重縮合触媒の存在下に重縮合させてポリエステルを製造するに際して、重縮合触媒として(I) ゲルマニウム化合物と、(II) アルカリ金属化合物とからなる触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項2】アルカリ金属化合物として、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸カリウム、酢酸ルビジウム、炭酸ルビジウム、酢酸セシウム、炭酸セシウム、炭酸ナトリウムカリウム、炭酸ナトリウムセシウムおよび炭酸カリウムセシウムから選ばれる少なくとも1種の化合物を使用することを特徴とする請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボトルをはじめとするフィルム、シート成形用などの用途に好適に用いられるポリエステルの製造方法に関し、さらに詳しくは、高い重合速度で芳香族ジカルボン酸類と脂肪族ジオール類とを重縮合することができるようなポリエステルの製造方法に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート(PET)は、機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリア性に優れており、ジュース、清涼飲料、炭酸飲料等の飲料充填容器の素材として好適に使用されている。

【0003】このようなポリエステルは、通常、テレフタル酸などのジカルボン酸とエチレングリコールなどの脂肪族ジオール類とを原料として製造される。具体的には、まず、芳香族ジカルボン酸類と脂肪族ジオール類とのエステル化反応により低次縮合物(エステル低重合体)を形成し、次いで重縮合触媒の存在下にこの低次縮合物を脱グリコール反応(液相重縮合)させて、高分子量化している。また、場合によっては、ついで固相重縮合を行い、さらに分子量を高めている。

【0004】こうして製造されたポリエステルは、一般に射出成形機などの成形機に供給して中空成形体ブリアフォームを成形したのち、ブリアフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形して中空成形容器に成形されている。

【0005】ところで上記のようなポリエステルの製造方法では、重縮合触媒として、従来アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物などが使用されている。しかしながら、アンチモン化合物を触媒として製造したポリエチレンテレフタレートは透明性、耐熱性でゲルマニウム化合物を触媒として製造したポリエチレンテレフタレートに劣っている。また、ゲルマニウム化合物はかなり高価で

あるため、ポリエステルの製造コストが高くなるという問題があった。このため製造コストを下げるため、重縮合時に飛散するゲルマニウム化合物を回収して再利用するなどのプロセスが検討されている。

【0006】本発明者は、上記のような従来技術を鑑みてポリエステル製造時の重縮合触媒について鋭意研究したところ、重縮合触媒として、ゲルマニウム化合物とアルカリ金属化合物とからなる触媒を用いることによって、高価なゲルマニウム化合物の使用量を少なくでき、しかもゲルマニウム化合物を単独で使用したときに比べて、高い触媒活性でポリエステルの製造できることを見いだし、本発明を完成するに至った。

## 【0007】

【本発明の目的】本発明は、ゲルマニウム化合物の使用量を少なくしても、高い触媒活性で、芳香族ジカルボン酸類と脂肪族ジオール類とを重縮合できるポリエステルの製造方法を提供することを目的としている。

## 【0008】

【発明の概要】本発明に係るポリエステルの製造方法は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを、重縮合触媒存在下に重縮合させてポリエステルの製造するに際して、(I) ゲルマニウム化合物と、(II) アルカリ金属化合物とからなる触媒を用いることを特徴としている。

## 【0009】

【発明の具体的説明】以下、本発明のポリエステルの製造方法について具体的に説明する。

重縮合触媒

まず、本発明に係るポリエステルの製造方法で使用する重縮合触媒について説明する。本発明では、重縮合触媒として(I) ゲルマニウム化合物と、(II) アルカリ金属化合物とからなる触媒を用いる。

【0010】ゲルマニウム化合物として、具体的には、二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムテトラ $n$ -ブトキシドなどが挙げられる。このうち、特に二酸化ゲルマニウムが好ましく使用される。

【0011】アルカリ金属化合物としては、酢酸ナトリウム等の脂肪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、酢酸カリウム等の脂肪酸カリウム、炭酸カリウム、重炭酸カリウム、酢酸ルビジウム等の脂肪酸ルビジウム、炭酸ルビジウム、重炭酸ルビジウム、酢酸セシウム等の脂肪酸セシウム、炭酸セシウム、重炭酸セシウム、炭酸ナトリウムカリウム、炭酸ナトリウムセシウム、炭酸カリウムセシウムなどが挙げられ、特に、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、重炭酸ナトリウムが好ましい。以上のような(II)アルカリ金属化合物は2種以上使用してもよい。本発明で使用する重縮合触媒中の(I)ゲルマニウム化合物と、(II)アルカリ金属化合物

とのモル比(I)/(II)は金属原子換算で50/1~1/50、好ましくは20/1~1/10であることが望ましい。このような重縮合触媒は、芳香族ジカルボン酸に対して、該重縮合触媒中の金属原子換算で、(I)ゲルマニウム化合物が0.001~0.2モル%、好ましくは0.002~0.1モル%、(II)アルカリ金属化合物が0.001~0.5モル%、好ましくは0.002~0.3モル%の量で使用することが望ましい。

#### ポリエステル製造方法

本発明に係るポリエステルの製造方法では、エステル化工程と重縮合工程を含み、上記のような重縮合触媒を使用すること以外には、特に限定されるものではない。このようなプロセスにおいて、前記(I)ゲルマニウム化合物と前記(II)アルカリ金属化合物を分けて添加する場合、ゲルマニウム化合物は重縮合反応時に存在すればよく、重縮合工程に添加されても、エステル化工程、原料スラリー調製工程などいずれの工程に添加されてもよい。また、アルカリ金属化合物は、重縮合工程に添加されるのが、活性向上の理由で好ましい。また、ゲルマニウム化合物とアルカリ金属化合物を予め反応させてやることにより触媒を調製した場合には、重縮合触媒は重縮合時に存在すればよく、重縮合工程に添加されても、エステル化工程、原料スラリー調製工程などいずれの工程に添加されてもよい。

【使用原料】本発明に係るポリエステルの製造方法は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を原料として用いる。

【0012】本発明で用いられる芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等が挙げられる。

【0013】脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどが挙げられる。

【0014】また、本発明では、芳香族ジカルボン酸とともに、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などを原料として使用することもできる。さらにまた、脂肪族ジオールとともに、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノール、ヒドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)アロバン類の芳香族ジオールなどを原料として使用することもできる。

【0015】本発明の製法では、回分方式、連続方式のいずれを採用してもよい。以下連続方式の製造方法の一例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【エステル化工程】まず、ポリエステルの製造するに際して、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化させる。具体的には、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を含むスラリーを調製する。このようなスラリーには芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体1モルに対して、1.005~1.4モル、好ましくは1.01~1.3モルの脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体が含まれる。このスラリーは、エステル化反応工程に連続的に供給される。

【0016】エステル化反応は好ましくは2個以上のエステル化反応基を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水を精留塔で系外に除去しながら行う。

【0017】エステル化反応工程を多段で実施する場合、第1段目のエステル化反応は、通常、反応温度240~270℃、好ましくは245~265℃であり、圧力0.2~3kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0.5~2kg/cm<sup>2</sup>Gの条件下で行われ、また最終段目のエステル化反応は、通常、反応温度250~280℃、好ましくは255~275℃であり、圧力が0~1.5kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0~1.3kg/cm<sup>2</sup>Gの条件下で行われる。

【0018】従って、エステル化反応を2段階で実施する場合には、第1段目および第2段目のエステル化反応条件がそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段の1段前までエステル化反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件であればよい。たとえば、エステル化反応が3段階で実施される場合には、第2段目のエステル化反応の反応温度は通常245~275℃、好ましくは250~270℃であり、圧力は通常0~2kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0.2~1.5kg/cm<sup>2</sup>Gであればよい。

【0019】これらの各段におけるエステル化反応率は、特に制限はされないが、各段階におけるエステル化反応率の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段目のエステル化反応生成物においては通常90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。このエステル化工程により、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとのエステル化反応物（低次縮合物）が得られ、この低次縮合物の数平均分子量が500~5000程度である。上記のようなエステル化工程で得られた低次縮合物は、次いで重縮合（液相重縮合）工程に供給される。

【液相重縮合工程】液相重縮合工程においては、上記した重縮合触媒の存在下に、エステル化工程で得られた低次縮合物を、減圧下で、かつポリエステルの融点以上の温度（通常250~280℃）に加熱することにより重縮合させる。この重縮合反応では、未反応の脂肪族ジオールを反応系外に留去させながら行われることが望ましい。重縮合反応は、1段階で行ってもよく、複数段階に分けて行

ってもよい。例えば、重縮合反応が複数段階で行われる場合には、第1段目の重縮合反応は、反応温度250～290℃、好ましくは260～280℃、圧力500～20torr、好ましくは200～30torrの条件下で行われ、最終段の重縮合反応は、反応温度265～300℃、好ましくは270～295℃、圧力10～0.1torr好ましくは5～0.5torrの条件下で行われる。重縮合反応を3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段目の1段前間での重縮合反応は、上記1段目の反応条件と最終段目の反応条件との間の条件で行われる。たとえば、重縮合工程が3段階で行われる場合には、第2段目の重縮合反応は通常、反応温度260～295℃、好ましくは270～285℃で、圧力50～2torr、好ましくは40～5torrの条件下で行われる。このような重縮合反応では、前記したように、重縮合触媒が、芳香族ジカルボン酸に対して、該重縮合触媒中の金属原子換算で、(I)ゲルマニウム化合物が0.001～0.2mol%、好ましくは0.002～0.1mol%、(II)アルカリ金属化合物が0.001～0.5mol%、好ましくは0.002～0.3mol%の量で使うことが望ましい。また、重縮合反応では、安定剤の共存下で行われることが望ましい。安定剤としては具体的に、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-nブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリステシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート等のリン酸エステルおよびリン酸、ポリリン酸などのリン化合物が挙げられる。このようなリン化合物の添加量は、芳香族ジカルボン酸に対して、該リン化合物中のリン原子換算で、0.005～0.2mol%、好ましくは0.01～0.1mol%の量であることが望ましい。

【0020】以上のような液相重縮合工程で得られるポリエステル<sup>(I)</sup>の極限粘度は0.40～1.0dl/g、好ましくは0.50～0.90dl/gであることが望ましい。なお、この液相重縮合工程の最終段目をのぞく各段階において達成される極限粘度は特に制限されないが、各段階における極限粘度の上昇の度合いが滑らか分配されることが好ましい。なお、本明細書において、極限粘度<sup>(I)</sup>は、ポリエステル1.2gをo-クロロフェノール15cc中に加熱溶解した後、冷却して25℃で測定された溶液粘度から算出される。この重縮合工程で得られるポリエチレンテレフタレートは、通常、溶融押し出し成形されて粒状(チップ状)に成形される。

【固相重縮合工程】この液相重縮合工程で得られるポリエステルは、所望によりさらに固相重縮合されてもよい。固相重縮合工程に供給される粒状ポリエステルは、予め、固相重縮合を行なう場合の温度より低い温度に加

熱して予備結晶化を行なった後、固相重縮合工程に供給してもよい。

【0021】このような予備結晶化工程は、粒状ポリエチレンテレフタレートを乾燥状態で通常、120～200℃、好ましくは130～180℃の温度に1分から4時間加熱することによって行なうことができる。またこのような予備結晶化は、粒状ポリエステルを水蒸気雰囲気、水蒸気含有不活性ガス雰囲気下、あるいは水蒸気含有空気雰囲気下で、120～200℃の温度で1分以上加熱することによって行なうこともできる。

【0022】予備結晶化されたポリエステルは、結晶化度が20～50%であることが望ましい。なお、この予備結晶化処理によっては、いわゆるポリエステルの固相重縮合反応は進行せず、予備結晶化されたポリエステルの極限粘度は、液相重縮合後のポリエステルの極限粘度とはほぼ同じであり、予備結晶化されたポリエステルの極限粘度と予備結晶化される前のポリエステルの極限粘度との差は、通常0.06dl/g以下である。固相重縮合工程は、少なくとも1段からなり、温度が190～230℃、好ましくは195～225℃であり、圧力が1kg/cm<sup>2</sup>G～10Torr、好ましくは常圧から100Torrの条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。使用する不活性ガスとしては窒素ガスが望ましい。このような固相重縮合工程を経て得られた粒状ポリエステルには、たとえば特公平7-64920号公報記載の方法で、水処理を行ってもよく、この水処理は、粒状ポリエステルの水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させることにより行われる。このようにして得られた粒状ポリエステルの極限粘度は、通常0.60～1.00dl/gであり、好ましくは0.75～0.95dl/gであることが望ましい。

【0023】本発明の方法によって得られるポリエステルは、所望により従来から公知の添加剤、例えば、安定剤、離型剤、帯電防止剤、分散剤、染料、顔料等の着色剤を配合して、溶融成形してボトル、シート、フィルム等に使用される。

【0024】

【発明の効果】本発明に係るポリエステルの製造方法によれば、ゲルマニウム化合物触媒を単独で使用する場合に比べて、短時間で重縮合反応を完了することができる。また、触媒として使用するゲルマニウム化合物の量を少なくすることができるので、ポリエステルの製造コストを下げることができる。

【0025】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0026】

【実施例1】以下のようにして、エチレングリコールとテレフタル酸との低次縮合物を連続的に製造した。予め33500重量部の反応液(定常運転時)が滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気中で260℃、0.9kg/

cm<sup>2</sup>Gに維持された条件下に、6458重量部/時の高純度テレフタル酸と2615重量部/時のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを連続的に供給し、エステル化反応を行った。このエステル化反応では、水とエチレングリコールとの混合液が留去された。エステル化反応物（低次縮合物）は、平均滞留時間が3.5時間になるように制御して、連続的に系外に抜き出した。上記で得られたエチレングリコールとテレフタル酸との低次縮合物の数平均分子量は、600~1300（3~5量体）であった。

【0027】重縮合触媒として、二酸化ゲルマニウムのエチレングリコール溶液と酢酸ナトリウムのエチレングリコール溶液を用い、上記で得られた低次縮合物の液相重縮合反応を行った。触媒添加量としては、二酸化ゲルマニウムをゲルマニウム原子として、低次縮合物中のテレフタル酸単位に対して、0.021モル%、酢酸ナトリウムをナトリウム原子として同様に0.042モル%となる量で加えて、さらに、MAP（リン酸のモノメチル、ジメチルエステルの混合物）をリン原子として同様に0.042モル%となる量で加え、285℃、1 torrの条件下で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレート（IV）の極限粘度が0.56dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）を表1に示す。

【0028】

【実施例2~実施例21】実施例1において、二酸化ゲルマニウムの量、アルカリ金属化合物の種類、量を表1の通り変更した以外は実施例1と同様にして重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレート（IV）の極限粘度が0.56dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）を表1に示す。

【0029】

【比較例1】重縮合時の触媒量として、酢酸ナトリウムを添加せず、二酸化ゲルマニウムのみとしたこと以外は実施例1と同様にして重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレート（IV）の極限粘度が0.56dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）を表1に示す。

【0030】

【比較例2】重縮合時の触媒量として、二酸化ゲルマニウムの量の0.021モル%を0.0105モル%に変更した以外は比較例1と同様にして重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレート（IV）の極限粘度が0.56dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）を表1に示す。

【0031】

【表1】

	アルカリ金属化合物の種類	触媒量 (モル%*)	液重時間 (分)
実施例 1	酢酸ナトリウム	Ge/Na=0.021/0.042	76
実施例 2	酢酸ナトリウム	Ge/Na=0.0105/0.042	94
実施例 3	酢酸ナトリウム	Ge/Na=0.021/0.021	69
実施例 4	炭酸ナトリウム	Ge/Na=0.021/0.042	64
実施例 5	炭酸ナトリウム	Ge/Na=0.0105/0.042	88
実施例 6	炭酸ナトリウム	Ge/Na=0.021/0.021	57
実施例 7	酢酸カリウム	Ge/K=0.021/0.042	61
実施例 8	酢酸カリウム	Ge/K=0.0105/0.042	78
実施例 9	酢酸カリウム	Ge/K=0.021/0.021	66
実施例 10	炭酸カリウム	Ge/K=0.021/0.042	53
実施例 11	炭酸カリウム	Ge/K=0.0105/0.042	72
実施例 12	炭酸カリウム	Ge/K=0.021/0.021	58
実施例 13	酢酸セシウム	Ge/Cs=0.021/0.042	67
実施例 14	酢酸セシウム	Ge/Cs=0.0105/0.042	77
実施例 15	酢酸セシウム	Ge/Cs=0.021/0.021	64
実施例 16	炭酸セシウム	Ge/Cs=0.021/0.042	48
実施例 17	炭酸セシウム	Ge/Cs=0.0105/0.042	67
実施例 18	炭酸セシウム	Ge/Cs=0.021/0.021	53
実施例 19	重炭酸ナトリウム	Ge/Na=0.021/0.042	77
実施例 20	重炭酸ナトリウム	Ge/Na=0.0105/0.042	106
実施例 21	重炭酸ナトリウム	Ge/Na=0.021/0.021	71
比較例 1	—	Ge=0.021	125
比較例 2	—	Ge=0.0105	160

\*1) テレフタル酸単位に対する触媒の金属換算モル%

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB05 AC01 AD01 AE01  
AE03 BA01 BA02 BA03 BA04  
BA05 BA08 BA10 CB04A  
CB05A CB06A CB10A CC05A  
CF15 HA01 HA02 HB01 HB02  
JA091 JA121 JB131 JB171  
JF031 JF041 JF051 JF361  
KB05 KC03 KD01 KD05 KE03  
KE06 KE07 KE12 KE15 KF01  
KF02